

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①⑫ **Offenlegungsschrift**
①⑪ **DE 3836815 A1**

②① Aktenzeichen: P 38 36 815.3
②② Anmeldetag: 28. 10. 88
④③ Offenlegungstag: 26. 7. 90

⑤① Int. Cl. 5:
C09D 201/02

C 08 L 101/02
C 08 L 85/00
C 08 L 83/00
C 08 G 79/00
C 08 G 77/00
B 05 D 5/00
B 05 D 7/26
C 09 D 183/00
C 09 D 185/00
C 09 D 175/04

DE 3836815 A1

⑤① // C08J 5/12,7/04,B29C 71/04,B29D 11/00,C09D 7/06,7/02,7/12,G02B 1/04,1/10

⑦① Anmelder:
Hofmann, Klaus, Dipl.-Chem., 8700 Würzburg, DE

⑦② Erfinder:
Kaiser, Alfred, Dr., 8702 Kist, DE; Hofmann, Klaus,
8700 Würzburg, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren und Zusammensetzung zur Herstellung von kratzfesten Materialien, insbesondere Beschichtungen mit verbesserter Elastizität und Haftung

Zur Herstellung von kratzfesten Materialien bringt man eine Zusammensetzung aus einem durch hydrolytische Polykondensation mindestens einer anorganischen Verbindung erhaltenen Polykondensat und mindestens einer polyfunktionellen organischen Verbindung mit aktivierbaren funktionellen Gruppen auf ein Substrat auf oder unterwirft die Zusammensetzung einem Formgebungsverfahren, worauf man sie härtet und z. B. durch Erhitzen die funktionellen Gruppen der organischen Verbindung aktiviert.

DE 3836815 A1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von kratzfesten Materialien, insbesondere Beschichtungen mit verbesserter Elastizität und Haftung, sowie Zusammensetzungen zur Verwendung in diesem Verfahren.

Zahlreiche Gegenstände müssen kratzfest sein bzw. mit kratzfesten Beschichtungen versehen werden, da eine Kratzempfindlichkeit keinen praktischen Einsatz oder nur kurze Einsatzzeiten ermöglichen würde. Viele bekannte kratzfeste Beschichtungsmaterialien bringen zumeist keine ausreichende Verbesserung, da sie entweder nicht kratzbeständig und/oder nicht elastisch genug sind oder aber keine ausreichende Haftung bei geeigneter Schichtdicke auf dem Substrat besitzen. Daneben sind oft lange Aushärtungszeiten erforderlich.

In der EP-A-1 71 493 wird ein Verfahren zur Herstellung kratzfester Beschichtungen beschrieben, bei dem ein Lack, der erhalten worden ist durch hydrolytische Vorkondensation einer Titan- oder Zirkonverbindung und eines organofunktionellen Silans sowie gegebenenfalls eines schwerflüchtigen Oxids eines Elements der Hauptgruppen Ia bis Va oder der Nebengruppen IVb oder Vb des Periodensystems oder einer Verbindung, die unter den Reaktionsbedingungen ein derartiges Oxid bildet, mit unterstöchiometrischen Mengen an Wasser und anschließende Zugabe einer Wassermenge, die zur Hydrolyse der verbliebenen hydrolysierbaren Gruppen erforderlich ist, auf ein Substrat aufgebracht und gehärtet wird.

Obwohl dieses Verfahren zu Beschichtungen führt, die bezüglich vieler Eigenschaften, z.B. Kratzfestigkeit und Transparenz sehr zufriedenstellende Ergebnisse liefern, sind diese Beschichtungen für eine Reihe von Anwendungen noch verbesserungsbedürftig.

Ziel der Erfindung ist es daher, ein Verfahren und eine Zusammensetzung zur Herstellung von kratzfesten Materialien bereitzustellen, die Beschichtungen bzw. Formkörper liefern, die hinsichtlich ihrer Wasserdampfdurchlässigkeit, Licht- und UV-Stabilität, Elastizität und Haftung auf Substraten verschiedenster Art verbessert sind, ohne daß dadurch Einbußen bei anderen Eigenschaften, wie z.B. Kratz- und Abriebfestigkeit oder optische Eigenschaften, hingenommen werden müssen.

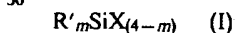
Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von kratzfesten Materialien, insbesondere Beschichtungen mit verbesserter Elastizität und Haftung, bei dem man ein Polykondensat, das erhalten worden ist durch hydrolytische Vorkondensation, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Kondensationskatalysators, von mindestens einer anorganischen, hydrolytisch polykondensierbaren monomeren oder bereits teilkondensierten (oligomeren) Verbindung mit einer geringeren Wassermenge als der zur vollständigen Hydrolyse der hydrolysierbaren Gruppen stöchiometrisch erforderlichen Menge entweder

- i) durch Zugabe von weiterem Wasser, das ganz oder teilweise die Hydrolyse der verbliebenen hydrolysierbaren Gruppen bewirkt, sowie gegebenenfalls eines Kondensationskatalysators weiterkondensiert und daraufhin auf ein Substrat aufbringt bzw. einem Formgebungsprozeß unterwirft; und/oder
- ii) auf ein Substrat aufbringt bzw. einem Formgebungsprozeß unterwirft und in einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre weiterkondensiert; und anschließend härtet;

das dadurch gekennzeichnet ist, daß spätestens vor dem Aufbringen auf das Substrat bzw. spätestens vor Beginn des Formgebungsprozesses mindestens eine polyfunktionelle organische Verbindung zugegeben wird, die funktionelle Gruppen aufweist, die erst im Laufe oder nach Beendigung der Härtung aktiviert werden.

Gegenstand der Erfindung sind ferner Zusammensetzungen für dieses Verfahren sowie durch dieses Verfahren erhältliche Gegenstände, insbesondere mit kratzfesten Beschichtungen versehene Substrate. Als hydrolytisch polykondensierbare Verbindungen können z.B. Verbindungen von Elementen der Hauptgruppen Ia bis Va und der Nebengruppen IIb bis VIIb des Periodensystems, vorzugsweise Silicium, Aluminium, Bor, Zinn, Phosphor, Arsen, Antimon, Wismuth, Vanadium, Titan, Zirkonium, Chrom, Molybdän, Wolfram, Mangan und Zink, eingesetzt werden.

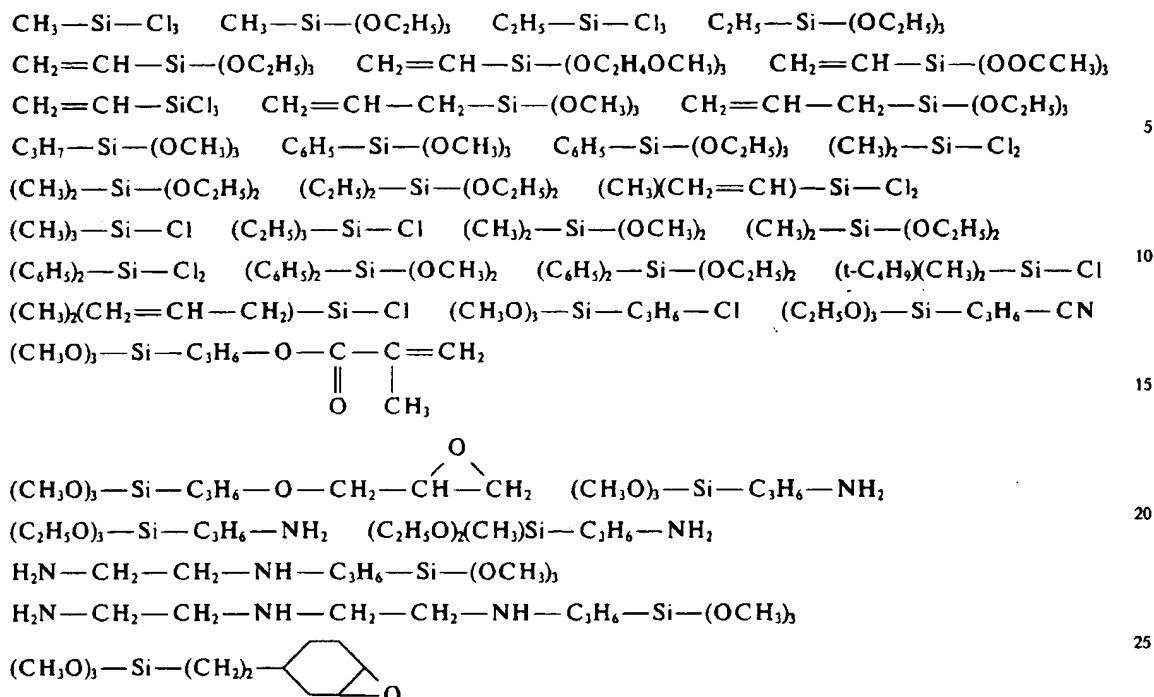
Bevorzugt handelt es sich bei den obigen hydrolytisch polykondensierbaren Verbindungen um mindestens ein organofunktionelles Silan der Formel I



in der die Gruppen X, die gleich oder verschieden sein können, Wasserstoff, Halogen, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxy-carbonyl oder $-NR''_2$ ($R'' = H$ und/oder Alkyl) bedeuten und die Reste R' , die gleich oder verschieden sein können, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Aryl, Arylalkyl, Alkylaryl, Arylalkenyl, Alkenylaryl, Arylalkinyl oder Alkynylaryl darstellen, wobei diese Reste durch O- oder S-Atome oder die Gruppe $-NR''$ unterbrochen sein können und einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe der Halogene und der gegebenenfalls substituierten Amino-, Amid-, Aldehyd-, Keto-, Alkylcarbonyl-, Carboxy-, Mercapto-, Cyano-, Hydroxy-, Alkoxy-, Alkoxy-carbonyl-, Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, Acryloxy-, Methacryloxy-, Epoxy- oder Vinylgruppen tragen können und m den Wert 1, 2 oder 3 hat, und/oder ein davon abgeleitetes Oligomeres, vorzugsweise zusammen mit hydrolytisch polykondensierbaren Verbindungen anderer Elemente.

Bei diesen organofunktionellen Silanen kann die Gruppe R' gegebenenfalls durch Sauerstoff- oder Schwefel-atome oder $-NR''$ -Gruppen unterbrochen sein.

Spezielle Beispiele für geeignete organofunktionelle Silane sind:

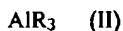


Diese Silane sind zum Teil Handelsprodukte oder sie lassen sich nach bekannten Methoden herstellen; vgl. W. Noll, "Chemie und Technologie der Silicone", Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße (1968).

Vorzugsweise ist in den Silanen der allgemeinen Formel I der Index $m = 1$. Bei höheren Werten von m besteht die Gefahr, daß die Härte des Materials abnimmt, falls zuviel derartiges Silan eingesetzt wird.

Anstelle der monomeren Ausgangssilane können gegebenenfalls auch vorkondensierte, im Reaktionsmedium lösliche Oligomere dieser Silane eingesetzt werden; d.h. geradkettige oder cyclische, niedermolekulare Teilkondensate (Polyorganosiloxane) mit einem Kondensationsgrad von z.B. etwa 2 bis 100, insbesondere etwa 2 bis 6. Entsprechendes gilt für andere erfindungsgemäß einsetzbare Verbindungen, z.B. Verbindungen von Al, Ti und Zr. Gegebenenfalls kann auch ein Oligomeres eingesetzt werden, das voneinander verschiedene Zentralatome aufweist.

Bei einer weiteren bevorzugten Gruppe von erfindungsgemäß verwendbaren hydrolytisch polykondensierbaren Verbindungen handelt es sich um Aluminiumverbindungen der Summenformel II



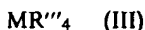
in welcher die Reste R, die gleich oder verschieden sein können, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Acyloxy oder Hydroxy bedeuten, wobei die soeben genannten Gruppen ganz oder teilweise durch Chelatliganden ersetzt sein können. Die Anwesenheit eines Chelatliganden wird insbesondere dann bevorzugt, wenn zwei oder drei gleiche Reste R zu einer gegenüber H_2O sehr reaktiven Verbindung AlR_3 führen und dadurch die Kontrolle der Hydrolysereaktion und die Vermeidung von Ausfällungen erschweren würden. Beispiele für solche Reste R sind Halogen und Alkyl. Auch für $\text{R}=\text{OH}$ ist die Verwendung eines Chelatliganden vorteilhaft. Gängige Chelatliganden sind z.B. Acetylaceton und Acetessigsäureethylester.

Auch Al-Salze anorganischer und organischer Säuren, wie z.B. HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 und Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Oxalsäure können erfindungsgemäß Verwendung finden. In diesem Fall empfiehlt sich ebenfalls die Komplexierung mit einem Chelatliganden.

Konkrete Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare Aluminiumverbindungen sind $\text{Al}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{O}-n\text{-C}_3\text{H}_7)_3$, $\text{Al}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$, $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, $\text{Al}(\text{O}-i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{Al}(\text{O}-\text{sek.-C}_4\text{H}_9)_3$, AlCl_3 , $\text{AlCl}(\text{OH})_2$, Aluminiumformiat, Aluminiumacetat und Aluminiumoxalat sowie die entsprechenden (teilweise) chelatisierten Verbindungen, wie z.B. die Acetylacetonate. Bei Raumtemperatur flüssige Verbindungen, wie z.B. $\text{Al}(\text{O}-\text{sek.-C}_4\text{H}_9)_3$ und $\text{Al}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$ werden besonders bevorzugt.

Bevorzugt werden Verbindungen der Formel II zusammen mit hydrolytisch polykondensierbaren Verbindungen anderer Elemente insbesondere Si (siehe z.B. Formel I), eingesetzt.

Bei einer weiteren Gruppe von erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten, hydrolytisch polykondensierbaren Verbindungen handelt es sich um solche der allgemeinen Formel III



in welcher M für Titan oder Zirkonium steht und die Reste R''' die gleich oder verschieden sein können, Halogen, Alkoxy oder Acyloxy bedeuten, wobei diese Gruppen ganz oder teilweise durch Chelatliganden ersetzt sein

können, und/oder ein davon abgeleitetes Oligomeres. Hinsichtlich der Chelatliganden gilt das bereits für die Aluminiumverbindungen Gesagte.

Konkrete Beispiele für Titan- oder Zirkonverbindungen der Formel III sind TiCl_4 , ZrCl_4 , $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Ti}(\text{kresyl})_4$, $\text{Zr}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Ti}(\text{acetylacetonato})_2(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_2$, $\text{Zr}(\text{acetylacetonato})_4$, $\text{Ti}(2\text{-ethylhexoxy})_4$ und andere Titanoder Zirkonkomplexe mit Chelatliganden, die vorzugsweise über Sauerstoff und/oder Stickstoff koordiniert sind.

Die Verbindungen der Formel III werden bevorzugt in Kombination mit hydrolytisch polykondensierbaren Verbindungen anderer Elemente, insbesondere solcher von Si und/oder Al (siehe z.B. die allgemeinen Formeln I und II) eingesetzt.

Bevorzugte Mengenbereiche sind dabei z.B. bis zu 95, insbesondere 40 bis 90 und besonders bevorzugt 40 bis 80 Mol-% hydrolytisch polykondensierbare Si-Verbindung(en), bis zu 75, insbesondere 10 bis 40 und besonders bevorzugt 15 bis 25 Mol-% hydrolytisch polykondensierbare Al-Verbindung(en), bis zu 75, insbesondere 10 bis 40 und besonders bevorzugt 15 bis 30 Mol-% hydrolytisch polykondensierbare Verbindung(en) von Ti und/oder Zr, jeweils bezogen auf die Gesamtanzahl der eingesetzten hydrolytisch polykondensierbaren Verbindungen, unter denen sich selbstverständlich auch Verbindungen anderer Elemente als Si, Al, Ti und Zr befinden können, wie weiter unten noch näher ausgeführt werden wird.

Für die vorstehend angegebenen allgemeinen Formeln I bis III gilt: Alkylreste sind z.B. geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10, Kohlenstoffatomen und insbesondere niedere Alkylreste mit 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Spezielle Beispiele sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, Isobutyl, n-Pentyl, n-Hexyl, Dodecyl, Octadecyl und Cyclohexyl.

Alkenylreste und Alkynylreste sind z.B. geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und mindestens einer C-C-Doppel- bzw. Dreifachbindung und insbesondere niedere Alkenylreste und Alkynylreste wie Vinyl, Allyl, 2-Butenyl, Ethinyl und Propargyl.

Die Alkoxy-, Acyloxy-, Alkylamino-, Dialkylamino-, Alkylcarbonyl-, Alkoxycarbonyl-, Alkylaryl-, Arylalkyl-, Alkenylaryl-, Arylalkenyl-, Alkynylaryl-, Arylalkynyl- und die substituierten Aminoreste oder Amidreste leiten sich z.B. von den vorstehend genannten Alkyl-, Alkenyl- und Alkynylresten ab. Spezielle Beispiele sind Methoxy, Ethoxy, n- und i-Propoxy, n-, sek.- und tert.-Butoxy, Isobutoxy, β -Methoxyethoxy, Acetyloxy, Propionyloxy, Monomethylamino, Monoethylamino, Dimethylamino, Diethylamino, N-Ethylanilino, Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Benzyl, 2-Phenylethyl, Toly und Styryl. Bevorzugte Arylreste sind Phenyl, Hydroxyphenyl, Biphenyl und Naphthyl, wobei Phenyl besonders bevorzugt wird.

Die genannten Reste können gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten tragen, z.B. Halogenatome, niedere Alkyl- oder Alkoxyreste und Nitrogruppen. Hierbei werden Halogenatome (z.B. F, Cl, Br), insbesondere Fluoratome, die dem Endprodukt hydrophobe Eigenschaften und insbesondere gute Schweißwasserbeständigkeit verleihen können, bevorzugt. Als besonders vorteilhaft haben sich in diesem Zusammenhang halogenierte, insbesondere fluorierte Silane der Formel I erwiesen.

Unter den Halogenen, die direkt an das Zentralatom gebunden sind, sind Fluor, Chlor und Brom bevorzugt.

Unter den weiteren, oben noch nicht speziell genannten hydrolytisch polykondensierbaren Verbindungen, die erfindungsgemäß mit Vorteil eingesetzt werden können, befinden sich im Reaktionsmedium lösliche, schwerflüchtige Oxide oder derartige schwerflüchtige Oxide bildende Verbindungen von Elementen der Hauptgruppen Ia bis Va oder der Nebengruppen IIb, IIIb, Vb bis VIIIb des Periodensystems. Vorzugsweise leiten sich diese von folgenden Elementen ab:

Erdalkalimetalle wie Mg und Ca; B, Si, Sn, Pb, P, As, Sb, Bi, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Zn und/oder V, wobei B, Si, Sn, Zn und P besonders bevorzugt sind. Auch die Lanthaniden und Actiniden können gegebenenfalls eingesetzt werden.

Unter den schwerflüchtigen Oxiden sind B_2O_3 , P_2O_5 und SnO_2 besonders bevorzugt.

Im Reaktionsmedium lösliche, schwerflüchtige Oxide bildende Verbindungen sind z.B. anorganische Säuren, wie Phosphorsäure und Borsäure, sowie deren Ester. Ferner eignen sich z.B. Halogenide, wie SiCl_4 , HSiCl_3 , SnCl_4 und PCl_5 , und Alkoxide wie $\text{Ca}(\text{OR})_2$, $\text{Si}(\text{OR})_4$, $\text{Sn}(\text{OR})_4$ und $\text{VO}(\text{OR})_3$, wobei sich R von niederen Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, Propanol oder Butanol, ableitet. Weitere verwendbare Ausgangsverbindungen sind entsprechende Salze mit flüchtigen Säuren, z.B. Acetate, wie Siliciumtetraacetat, basische Acetate, wie basisches Bleiacetat, und Formiate.

Wenn die soeben genannten Verbindungen eingesetzt werden, machen sie in der Regel bis zu 70, insbesondere nicht mehr als 50, besonders bevorzugt nicht mehr als 40 Mol-% der Gesamtanzahl der eingesetzten anorganischen Verbindungen aus.

Weitere zur Herstellung des anorganischen Netzwerks besonders bevorzugte Mischungen von Reaktionskomponenten sind z.B. in der EP-A-1 71 493 beschrieben.

Zur Herstellung des Vorkondensats werden die Ausgangskomponenten im gewünschten Mischungsverhältnis mit einer geringeren Wassermenge als der zur vollständigen Hydrolyse aller eingesetzten hydrolysierbaren Gruppen stöchiometrisch erforderlichen Menge vorkondensiert. Diese unterstöchiometrische Wassermenge wird vorzugsweise so zudosiert, daß lokale Überkonzentrationen und dadurch verursachte Ausfällungen (von z.B. $\text{Al}_2\text{O}_3 \times x\text{H}_2\text{O}$) vermieden werden. Die bevorzugte Art und Weise der Wasserzugabe hängt von der Auswahl der anorganischen Verbindung ab. Grundsätzlich muß die Wasserzugabe um so vorsichtiger erfolgen, je bereitwilliger die anorganische Komponente mit Wasser reagiert. So kann z.B. bei Kieselsäureestern, die gegenüber Wasser weniger reaktiv sind, Wasser als solches langsam zugegeben werden, wobei bei Kieselsäureestern mit längeren aliphatischen Resten die Anwesenheit eines Kondensationskatalysators erforderlich sein kann.

Bei den sehr reaktiven anorganischen Komponenten, wie z.B. den Estern von Titan, Zirkon, Aluminium, Bor und Zinn, sollte Wasser am Anfang nur in sehr dosierten Mengen zugegeben werden. Es wird bevorzugt, in

diesem Fall das Wasser nicht als solches, sondern in Form von Stoffen, die Wasser langsam freisetzen, zuzugeben. Als besonders geeignet hat sich in vielen Fällen die Eintragung der Wassermengen in das Reaktionsgemisch mit Hilfe von feuchtigkeitsbeladenen Adsorbentien, z.B. Kieselgel oder Molekularsieben, wasserhaltigen organischen Lösungsmitteln, z.B. 80%-igem Ethanol, oder Salzhydraten, z.B. $\text{CaCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$, erwiesen.

Ein anderer Weg ist die Wasserzuführung durch ein System, das Komponenten enthält, die miteinander reagieren und dabei langsam Wasser freisetzen, wie dies z.B. bei der Esterbildung aus Alkohol und Säure der Fall ist (ccc = chemically controlled condensation).

Vorzugsweise erfolgt die Vorkondensation in Gegenwart eines Kondensationskatalysators. Gegebenenfalls, insbesondere dann, wenn eine der eingesetzten Verbindungen stark unpolar ist (z.B. ein Silan mit $\text{R}' = \text{Aryl}$), kann ein mit Wasser zumindest teilweise mischbares organisches Lösungsmittel angewandt werden, z.B. ein aliphatischer Alkohol, wie Ethanol, Propanol, Isopropanol oder Butanol, ein Ether, wie Dimethoxyethan, ein Ester, wie Dimethylethylglykolacetat, oder ein Keton, wie Aceton oder Methylethylketon. n-Butanol wird als Lösungsmittel bevorzugt. Eventuell während der Vorkondensation zugesetztes oder gebildetes Lösungsmittel wird vorzugsweise nicht abgedampft, sondern das Reaktionsgemisch wird als solches zur Weiterkondensation eingesetzt.

Als Kondensationskatalysatoren eignen sich Protonen oder Hydroxylionen abspaltende Verbindungen und Amine. Spezielle Beispiele sind organische oder anorganische Säuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure oder Essigsäure, sowie organische oder anorganische Basen, wie Ammoniak, Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxide, z.B. Natrium-, Kalium- oder Calciumhydroxid, und im Reaktionsmedium lösliche Amine, z.B. niedere Alkylamine oder Alkanolamine. Hierbei sind flüchtige Säuren und Basen, insbesondere Salzsäure, Ammoniak und Triethylamin, besonders bevorzugt. Die Gesamt-Katalysatorkonzentration kann z.B. bis zu 3 Mol/Liter betragen.

Besonders vorteilhaft ist es, wenn bereits eine der eingesetzten anorganischen Verbindungen als Kondensationskatalysator wirkt. Hier sind insbesondere die Silane der allgemeinen Formel I zu nennen, die einen oder mehrere Reste R' aufweisen, die mit basischen Gruppen, z.B. $-\text{NH}_2$, substituiert sind. So haben sich z.B. Aminoalkylsilane für diese Zwecke sehr bewährt. Konkrete Beispiele für derartige Verbindungen sind γ -Aminopropylsilane, insbesondere γ -Aminopropyltri(m)ethoxysilan. Die Verwendung derartiger Verbindungen als Reaktionskomponenten hat den zusätzlichen Vorteil, daß dadurch eine entscheidende Verbesserung der Haftung der Zusammensetzung auf verschiedenen Substraten, z.B. Kunststoff, Metall, Glas, und gleichzeitig eine deutliche Steigerung der Kratz- und Abriebfestigkeit beobachtet werden kann. Derartige, als Kondensationskatalysator wirkende Reaktionskomponenten können entweder alleine oder in Kombination mit den üblichen, oben erwähnten Kondensationskatalysatoren verwendet werden.

Die Vorkondensation wird üblicherweise bei Temperaturen von -20 bis 100°C , vorzugsweise bei 0 bis 30°C durchgeführt. Bei Verwendung eines organischen Lösungsmittels kann die Vorkondensation auch bei Temperaturen bis zur Siedetemperatur des Lösungsmittels erfolgen, wird jedoch auch hier vorzugsweise bei 0 bis 30°C durchgeführt.

Gegebenenfalls kann man zunächst eine oder mehrere Ausgangskomponenten oder einen Teil einer, mehrerer oder aller Ausgangskomponenten vorkondensieren, dann die restlichen Ausgangskomponenten zumischen und anschließend nach dem Verfahren der Vorkondensation oder Weiterkondensation cokondensieren.

Die anschließende hydrolytische Weiterkondensation des Vorkondensats erfolgt in Gegenwart von weiterem Wasser, das ganz oder teilweise, z.B. zu mindestens 80%, insbesondere mindestens 90%, die Hydrolyse der noch verbliebenen hydrolysierbaren Gruppen bewirkt. Bevorzugt wird ein Wasserüberschuß, bezogen auf die noch vorhandenen hydrolysierbaren Gruppen, eingesetzt. In einer aus praktischen Gründen bevorzugten Ausführungsform wird zur Weiterkondensation die Wassermenge eingesetzt, die zur vollständigen Hydrolyse der ursprünglich eingesetzten Ausgangskomponenten stöchiometrisch erforderlich wäre (das bereits eingesetzte Wasser bleibt dabei also unberücksichtigt).

Um Ausfällungen so weit wie möglich zu vermeiden, wird es besonders bevorzugt, die Wasserzugabe in mehreren Stufen, z.B. in drei Stufen, durchzuführen. Dabei wird in der ersten Stufe z.B. $1/10$ bis $1/20$ der zur Hydrolyse stöchiometrisch benötigten Wassermenge zugegeben. Nach kurzem Rühren folgt die Zugabe von $1/5$ bis $1/10$ der stöchiometrischen Wassermenge und nach weiterem kurzen Rühren wird schließlich eine stöchiometrische Wassermenge zugegeben, so daß am Schluß ein leichter Wasserüberschuß vorliegt.

Die Weiterkondensation erfolgt vorzugsweise in Gegenwart eines der vorstehend genannten Kondensationskatalysatoren, wobei ebenfalls flüchtige Verbindungen bzw. Reaktionskomponenten bevorzugt sind. Die Gesamt-Katalysatorkonzentration kann z.B. bis zu 5 Mol/Liter betragen.

Bei der Weiterkondensation kann gegebenenfalls auch eines der vorstehend genannten organischen Lösungsmittel anwesend sein oder zugesetzt werden, wobei während der Vor- und Weiterkondensation gebildetes Lösungsmittel oder zur Vor- oder Weiterkondensation eventuell zugesetztes Lösungsmittel nach beendeter Weiterkondensation vorzugsweise nicht abgedampft wird.

Das Vorkondensat reagiert aufgrund seiner Hydrolyseempfindlichkeit mit Wasserdampf und kann daher auch in einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre weiterkondensiert werden. In diesem Fall kann ganz oder teilweise auf die Zugabe von weiterem Wasser zum Vorkondensat verzichtet werden.

Die Weiterkondensation erfolgt gewöhnlich bei Temperaturen von -20 bis 100°C , vorzugsweise 0 bis 30°C . Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß beim Erhitzen der erhaltenen Zusammensetzung auf 40 bis 80°C ohne Abdampfen des Lösungsmittels eine Stabilisierung ihrer Viskosität erzielt wird; d.h. die Viskosität bleibt nach erfolgter Polykondensation über längere Zeit im wesentlichen konstant.

Die Zusammensetzung kann nach dem Vorkondensieren bzw. nach dem Weiterkondensieren als solche mit der polyfunktionellen organischen Verbindung kombiniert werden. Gegebenenfalls können jedoch übliche Additive zugesetzt werden, z.B. organische Verdünnungsmittel, Verlaufmittel, Färbemittel (Farbstoffe oder

Pigmente), UV-Stabilisatoren, Füllstoffe, Viskositätsregler, Gleitmittel, Netzmittel, Antiabsetzmittel oder Oxidationsinhibitoren.

Der Zusatz einer polyfunktionellen organischen Verbindung, die funktionelle Gruppen aufweist, die erst im Laufe oder nach Beendigung der Härtung des wie oben hergestellten anorganischen Polykondensats aktiviert werden, stellt einen sehr wichtigen Aspekt des erfindungsgemäßen Verfahrens dar.

Es wird vermutet, daß derartige organische Verbindungen nach der Aktivierung der funktionellen Gruppen mit im Polykondensat noch vorhandenen reaktiven Gruppen, wie z.B. OH-Gruppen, reagieren und so zu von z.B. —O—-Brücken zwischen den Zentralatomen des Polykondensats verschiedenen (organischen) Verknüpfungen zwischen diesen Zentralatomen führen.

Die polyfunktionelle organische Verbindung ist vorzugsweise eine solche, die bei Raumtemperatur und vorzugsweise auch bei der erforderlichen Härtungstemperatur für das Polykondensat mit diesem praktisch nicht oder nur in geringem Maße reagiert, aber bei Temperaturen, die nur wenig über der erforderlichen Härtungstemperatur des Polykondensats liegen, dazu gebracht werden kann, mit allen oder einem Teil ihrer funktionellen Gruppen mit dem Polykondensat zu reagieren.

Für diese Zwecke haben sich blockierte Polyisocyanate und Polyester (d.h. Verbindungen mit mindestens zwei Estergruppierungen) als besonders geeignet erwiesen.

Blockierte Polyisocyanate sind Verbindungen, die über mindestens zwei —NCO-Gruppen verfügen, die durch Umsetzung mit einem geeigneten Reagenz geschützt worden sind, wobei dieses Reagenz unter geeigneten Bedingungen, in der Regel erhöhter Temperatur (z.B. 90 bis 300°C), gegebenenfalls in Anwesenheit eines Katalysators, unter Regenerierung der NCO-Gruppen wieder abgespalten werden kann.

Derartige Verbindungen sind z.B. in der DE-AS 20 57 799 und der DE-OS 31 08 073 beschrieben.

Bei der Herstellung der blockierten Polyisocyanate können beliebige für die Vernetzung geeignete organische Polyisocyanate verwendet werden. Bevorzugt sind die Isocyanate, die etwa 3 bis etwa 36, insbesondere etwa 8 bis etwa 15 Kohlenstoffatome enthalten. Beispiele von geeigneten Diisocyanaten sind Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, (trimeres) Hexamethylendiisocyanat, Propylendiisocyanat, Ethylethylendiisocyanat, 2,3-Dimethylethylendiisocyanat, 1-Methyltrimethylendiisocyanat, 1,3-Cyclopentylendiisocyanat, 1,4-Cyclohexylendiisocyanat, 1,2-Cyclohexylendiisocyanat, 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4-Toluylendiisocyanat, 2,6-Toluylendiisocyanat, 4,4'-Biphenylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, 1,4-Naphthylendiisocyanat, 1-Isocyanatomethyl-5-isocyanato-1,3,3-trimethylcyclohexan, Bis(4-isocyanatocyclohexyl)methan, Bis(4-isocyanatophenyl)methan, 4,4'-Diisocyanatodiphenylether und 2,3-Bis(8-isocyanatoctyl)-4-octyl-5-hexylcyclohexan. Es können auch Polyisocyanate von höherer Isocyanatfunktionalität verwendet werden. Beispiele dafür sind Tris(4-isocyanatophenyl)methan, 1,3,5-Triisocyanatobenzol, 2,4,6-Triisocyanatotoluol, 1,3,5-Tris(6-isocyanatohexyl)biuret, Bis(2,5-diisocyanato-4-methylphenyl)methan und polymere Polyisocyanate, wie Dimere und Trimere von Diisocyanatotoluol. Erfindungsgemäß werden aliphatische und cycloaliphatische Polyisocyanate bevorzugt.

Für die Blockierung der Polyisocyanate können beliebige geeignete aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Alkylmonoalkohole verwendet werden. Beispiele dafür sind aliphatische Alkohole, wie Methyl-, Ethyl-, Chloretethyl-, Propyl-, Butyl-, Amyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl-, 3,3,5-Trimethylhexyl-, Decyl- und Laurylalkohol, cycloaliphatische Alkohole, wie Cyclopentanol und Cyclohexanol, aromatische Alkylalkohole, wie Phenylcarbinol und Methylphenylcarbinol. Es können auch geringe Anteile an höhermolekularen und relativ schwer flüchtigen Monoalkoholen gegebenenfalls mitverwendet werden.

Die blockierten Polyisocyanate werden hergestellt, indem man eine ausreichende Menge eines Alkohols mit dem organischen Polyisocyanat umsetzt, so daß vorzugsweise keine freien Isocyanatgruppen mehr vorhanden sind.

Die Tendenz zur thermischen Dissoziation der blockierten Isocyanate ist sowohl von der Isocyanatkomponente als auch von der chemischen Struktur des Blockierungsmittels abhängig. Thermisch am stabilsten sind Urethane aus aliphatischen Isocyanaten und primären Alkoholen, die erst bei etwa 230°C aufspalten. Weniger stabil sind die Urethane der aromatischen Isocyanate mit primären Alkoholen. Am leichtesten spaltbar sind die Phenylurethane der aromatischen Isocyanate, die deshalb erfindungsgemäß weniger bevorzugt sind.

Auch aliphatische Amine können erfindungsgemäß als Blockierungsmittel für Polyisocyanate eingesetzt werden.

Durch die Umsetzung von Polyisocyanaten mit Alkoholen und/oder Aminen entstehen Urethan- und/oder Harnstoffgruppen, die bei erhöhter Temperatur das Blockierungsmittel wieder freisetzen.

Da die Abspaltungstemperaturen von blockierten Polyisocyanaten jeweils vom Blockierungsmittel und von der Art des Isocyanats abhängen, können erfindungsgemäß auch blockierte Polyisocyanate mit unterschiedlichen Aktivierungstemperaturen eingesetzt werden.

Erfindungsgemäß kann es von Vorteil sein, die thermische Aktivierung der blockierten Polyisocyanate durch einen geeigneten, für diese Zwecke bekannten Katalysator, wie z.B. Dibutylzinndilaurat, zu fördern. Dies gilt insbesondere dann, wenn ohne Katalysator Temperaturen von mehr als etwa 180°C erforderlich wären, um die Isocyanatgruppen zu deblockieren.

Eine weitere Gruppe erfindungsgemäß bevorzugter polyfunktioneller organischer Verbindungen mit aktivierbaren funktionellen Gruppen (selbstverständlich können neben den aktivierbaren funktionellen Gruppen auch andere, unter den Härtungsbedingungen vorzugsweise inerte funktionelle Gruppen, wie z.B. Halogen, Alkoxy, Nitro usw. vorhanden sein) sind Polyester, d.h. Ester von Polycarbonsäuren, die bei erhöhten Temperaturen z.B. einer Umesterungs- oder Umamidierungsreaktion zugänglich sind.

Beispiele für solche Polyester sind in der EP-A-12 463, der DE-OS 31 03 642 und der GB-A-21 02 430 beschrieben.

Erfindungsgemäß können auch Mischungen verschiedener Typen von aktivierbaren polyfunktionellen organi-

schen Verbindungen, z.B. Mischungen aus blockierten Polyisocyanaten und aktivierbaren Polyestern, eingesetzt werden.

In jedem Fall wird es jedoch bevorzugt, daß die polyfunktionelle(n) organische(n) Verbindung(en) in einer Menge von 0,1 bis 50 Gew.-%, insbesondere 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten hydrolysierbaren anorganischen Verbindungen, anwesend ist (sind). Ein besonders bevorzugter Bereich liegt bei 5 bis 20 Gew.-%.

Die jeweils optimale Menge an polyfunktioneller organischer Verbindung hängt von vielen Faktoren ab und muß deshalb durch Vorversuche bestimmt werden. Setzt man z.B. zuviel blockiertes Polyisocyanat zu, so neigt das System zum Vergilben (vermutlich bedingt durch die Bildung von Harnstoff und seinen Folgeprodukten). Je mehr Polyisocyanat zugesetzt wird, desto weicher wird auch der entsprechende Formkörper bzw. die resultierende Beschichtung. So kann man z.B. über die gewünschte Härte des Endprodukts empirisch festlegen, wieviel (vorgegebenes) Polyisocyanat maximal eingesetzt werden kann.

Die polyfunktionelle organische Verbindung kann dem Vor- bzw. Polykondensat zu jedem Zeitpunkt vor dem Aufbringen auf das Substrat bzw. vor Einleitung des Formgebungsverfahrens zugesetzt werden. Dies kann in mehreren Portionen, vorzugsweise aber auf einmal geschehen. Vorzugsweise wird die polyfunktionelle organische Verbindung zu diesem Zweck in einem üblichen Lacklösemittel gelöst.

Als besonders geeignet haben sich hierfür (höhere) Alkohole mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, z.B. Propanol, Butanol und Pentanol, sowie aromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Toluol und die Xylole, erwiesen.

In jedem Fall sollte das Lösungsmittel vorzugsweise sowohl das Vorkondensat als auch die polyfunktionelle organische Verbindung lösen, nicht aber damit reagieren.

Die Verarbeitung der das Polykondensat und die organische Verbindung enthaltenden Zusammensetzung muß innerhalb einer bestimmten Topfzeit erfolgen. Diese Topfzeit hängt stark von der Art und Menge der verwendeten anorganischen Komponenten ab und kann z.B. 1 Tag, aber auch eine Woche oder sogar länger betragen.

Für Beschichtungszwecke werden übliche Beschichtungsverfahren angewandt, z.B. das Tauchen, Fluten, Gießen, Schleudern, Spritzen oder Aufstreichen. Erfindungsgemäß wird die Herstellung von Beschichtungen zwar bevorzugt, die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können aber auch als solche zu Gegenständen verformt werden. Dazu bedient man sich üblicher Formgebungsverfahren wie z.B. Gießen, Spritzgießen und Strangpressen.

Als Substrate für Beschichtungen eignen sich beliebige Werkstoffe, z.B. Metalle (insbesondere Messing, Aluminium und Edelmetalle), Kunststoffe, Keramik, Glas, Papier oder Holz. Auch die Form des Substrats kann beliebig gewählt werden. Besonders vorteilhafte Ergebnisse werden mit (kratzempfindlichen) Kunststoffen erzielt, z.B. Polymethacrylaten, Polycarbonaten und Polystyrolen.

Generell verleihen die erfindungsgemäß hergestellten Beschichtungen den Substraten u.a. eine höhere Verschleißfestigkeit.

Die Beschichtung wird in Schichtdicken von z.B. 1 bis 100 µm, vorzugsweise 2 bis 30 µm und insbesondere 5 bis 15 µm, aufgetragen. Gegebenenfalls kann das Substrat vor Aufbringen der erfindungsgemäßen Beschichtung mit einer Haftvermittler- oder Primerschicht grundiert werden.

Erfindungsgemäß bevorzugt wird eine Oberflächenvorbehandlung der zu beschichtenden Substrate durch Ausheizen (z.B. bei PMMA), Auslaugen, mechanische Aufräuhung oder Einwirkung einer elektrischen Entladung (Corona, Niederdruck und dergl.). Auch eine Halogenierung, insbesondere Fluorierung, der Oberfläche kann sich besonders bei der Beschichtung von Kunststoffen als vorteilhaft erweisen.

Die aufgetragene oder einem Formgebungsverfahren unterworfenen Zusammensetzung wird anschließend ausgehärtet, indem man sie z.B. wärmebehandelt. Zur Aushärtung genügt im allgemeinen ein einige Minuten bis 1 Stunde dauerndes Erhitzen auf eine Temperatur von bis zu 200°C, vorzugsweise 60 bis 150°C.

Gleichzeitig mit oder im wesentlichen nach der Härtung findet eine Aktivierung der aktivierbaren funktionellen Gruppen der organischen Verbindung(en) statt. Durch geeignete Temperaturführung kann man dafür sorgen, daß zu Beginn der Härtung (Auskondensierung) des Polykondensats entweder noch keine Aktivierung oder bereits eine merkliche Aktivierung der organischen Verbindung(en) erfolgt, da in der Regel die Aktivierung (z.B. Deblockierung) höhere Mindesttemperaturen erfordert als die Härtung.

Über die Temperaturführung können somit die Eigenschaften der Beschichtung oder des Formkörpers noch in gewissem Rahmen variiert werden.

Im Falle von Beschichtungen kann auch eine Mehrfachbeschichtung erfolgen. Dazu sollte jedoch vor Auftragen der letzten Schicht nicht vollständig gehärtet werden, sondern nur teilweise (z.B. Erhitzen für (jeweils) 5 bis 15 Minuten).

Zusätzlich zum oder statt des Erhitzens ist z.B. auch eine Härtung durch Bestrahlung (z.B. mit einem (IR-)Laser) möglich. Eine derartige Härtung führt in der Regel zu keiner Aktivierung der organischen Verbindung, so daß diese durch Erhitzen getrennt von der Härtung vorgenommen werden kann.

Falls das Vorkondensat, die weiterkondensierte Zusammensetzung oder die organische Verbindung aufgrund der Verwendung entsprechender Ausgangskomponenten polymerisierbare Gruppen enthält, kann die aufgetragene Lackschicht zusätzlich auch photochemisch gehärtet werden, z.B. mit UV-Strahlen. In diesem Fall werden der Lackformulierung vorzugsweise Photoinitiatoren zugesetzt. Für diesen Zweck bekannte Photoinitiatoren sind z.B. die unter den Warenzeichen Irgacure® und Darocur® im Handel erhältlichen. Auch sonst kann sich eine chemische und/oder physikalische Nachbehandlung der Beschichtung bzw. des Formkörpers als vorteilhaft erweisen. Hier wäre insbesondere die Behandlung mit (energiereicher) Strahlung (UV, Laser, IR, Mikrowellen etc.) zu nennen.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Materialien zeigen eine gute Kratzfestigkeit. Erfindungsgemäß beschichtete Substrate weisen eine gute Haftung zwischen Substratoberfläche und Beschich-

tung auf (insbesondere auf Messing und Glas). Außerdem zeigen die Beschichtungen eine gute Witterungsbeständigkeit (Beständigkeit gegen UV-Strahlung und salzhaltige Sprühnebel, geringe Wasserdampfdurchlässigkeit) und eignen sich deshalb besonders gut zum Schutz von Materialien im Außenbereich, z.B. von Kunststoffen und Metallen (Korrosionsschutz z.B. bei Messing). Besonders hervorzuheben ist die verbesserte Elastizität der Beschichtungen. Ebenso zeichnen sich erfindungsgemäß erhaltene Beschichtungen durch eine hohe optische Qualität aus, was sie z.B. zur Verwendung bei optischen Abbildungssystemen, wie z.B. (Brillen-)Linsen geeignet macht.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1

Zur Herstellung des anorganischen Vorkondensats wurden 94,5 g γ -Glycidyloxypropyltrimethoxysilan, 11 g γ -Aminopropyltrimethoxysilan, 57,5 g Propyltrimethoxysilan und 49 g Aluminiumsekundärbutylat in einem Dreihalskolben 5 Minuten unter Eiskühlung gerührt.

Anschließend wurden 3,4 g destilliertes Wasser langsam zu der Mischung getropft, wonach 5 Minuten gerührt wurde. Daraufhin wurden der Mischung 6,8 g destilliertes Wasser zugefügt, worauf 15 Minuten lang gerührt wurde. Schließlich wurden 54 g Wasser zur resultierenden Mischung gegeben und es wurde 2 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt.

Zur Reaktionsmischungen wurden dann 20 g Desmodur® BL 3175 (blockiertes Polyisocyanat, erhältlich von der Firma BAYER AG), gelöst in 40 g n-Butanol, gegeben und 5 Minuten damit gerührt.

Zur Herstellung eines beschichtungsfähigen Systems wurden der Mischung 0,8 g eines Verlaufmittels und 60 g n-Butanol als Lösemittel zugefügt.

Die Beschichtungslösung wurde im Tauchverfahren auf eine Messingscheibe aufgetragen und in einem zweistufigen thermischen Prozeß (zunächst Erhitzen auf 130°C, dann Erhitzen auf 150°C) ausgehärtet.

Die auf diese Weise hergestellte Beschichtung war klar und transparent und wies nur sehr geringe Streulichtverluste auf. Sie zeichnete sich durch eine im Vergleich zu Beschichtungen ohne Zugabe von Polyisocyanat erhöhte Elastizität bei gleichbleibender Oberflächenhärte sowie durch eine gute Schweißwasser- und Lichtbeständigkeit aus. Gleichzeitig zeigte sie eine verbesserte Haftung.

Beispiel 2

23,61 g γ -Glycidyloxypropyltrimethoxysilan, 9,14 g Tetramethoxysilan und 4,9 g Aluminiumsekundärbutylat wurden in einem Dreihalskolben 5 Minuten unter Eiskühlung gerührt. Anschließend wurden 0,88 g 0,1 n-Natronlauge langsam zu der Mischung getropft, worauf 5 Minuten gerührt wurde. Danach wurden 8,87 g einer 73,9%-igen Lösung von Zirkoniumisopropylat in Isopropanol langsam unter Eiskühlung zugetropft. Anschließend wurden 1,76 g 0,1 n-Natronlauge zur Reaktionsmischung getropft, gefolgt von 15-minütigem Rühren. Schließlich wurden 14,4 g 0,1 n-Natronlauge zur Reaktionsmischung unter Eiskühlung zugefügt, worauf 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde.

Durch Zusatz von Lacklösemittel und eines Verlaufmittels erhielt man ein beschichtungsfähiges System. Kurz vor dem Beschichtungsvorgang wurden darin 5 g Desmodur® BL 3175 unter Rühren aufgelöst.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von kratzfesten Materialien, bei dem man ein Polykondensat, das erhalten worden ist durch hydrolytische Vorkondensation, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Kondensationskatalysators, von mindestens einer anorganischen, hydrolytisch polykondensierbaren monomeren oder bereits teilkondensierten (oligomeren) Verbindung mit einer geringeren Wassermenge als der zur vollständigen Hydrolyse der hydrolysierbaren Gruppen stöchiometrisch erforderlichen Menge entweder

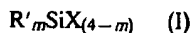
i) durch Zugabe von weiterem Wasser, das ganz oder teilweise die Hydrolyse der verbliebenen hydrolysierbaren Gruppen bewirkt, sowie gegebenenfalls eines Kondensationskatalysators weiterkondensiert und daraufhin auf ein Substrat aufbringt bzw. einem Formgebungsprozeß unterwirft; und/oder

ii) auf ein Substrat aufbringt bzw. einem Formgebungsprozeß unterwirft und in einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre weiterkondensiert; und anschließend härtet;

dadurch gekennzeichnet, daß spätestens vor dem Aufbringen auf das Substrat bzw. spätestens vor Beginn des Formgebungsprozesses mindestens eine polyfunktionelle organische Verbindung zugegeben wird, die funktionelle Gruppen aufweist, die erst im Laufe oder nach Beendigung der Härtung aktiviert werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als anorganische, hydrolytisch polykondensierbare Verbindung eine oder mehrere Verbindungen von Elementen der Hauptgruppen Ia bis Va und der Nebengruppen IIb bis VIIIb des Periodensystems, vorzugsweise Silicium, Aluminium, Bor, Zinn, Phosphor, Arsen, Antimon, Wismuth, Vanadium, Titan, Zirkonium, Chrom, Molybdän, Wolfram, Mangan und Zink, eingesetzt werden.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als anorganische, hydrolytisch polykondensierbare Verbindung mindestens ein organofunktionelles Silan der Formel I



in der die Gruppen X, die gleich oder verschieden sein können, Wasserstoff, Halogen, Alkoxy, Acyloxy, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder $-NR''_2$ ($R'' = H$ und/ oder Alkyl) bedeuten und die Reste R' , die gleich oder verschieden sein können, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Aryl, Arylalkyl, Alkylaryl, Arylalkenyl, Alkenylaryl, Arylalkinyl oder Alkynylaryl darstellen, wobei diese Reste durch O- oder S-Atome oder die Gruppe $-NR''$ unterbrochen sein können und einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe der Halogene und der gegebenenfalls substituierten Amino-, Amid-, Aldehyd-, Keto-, Alkylcarbonyl-, Carboxy-, Mercapto-, Cyano-, Hydroxy-, Alkoxy-, Alkoxycarbonyl-, Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, Acryloxy-, Methacryloxy-, Epoxy- oder Vinylgruppen tragen können und m den Wert 1, 2 oder 3 hat, und/oder ein davon abgeleitetes Oligomeres, vorzugsweise zusammen mit hydrolytisch polykondensierbaren Verbindungen anderer Elemente, eingesetzt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als anorganische, hydrolytisch polykondensierbare Verbindung mindestens eine Aluminiumverbindung der Summenformel II

AlR_3 (II)

in welcher die Reste R, die gleich oder verschieden sein können, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Acyloxy oder Hydroxy bedeuten, wobei die soeben genannten Gruppen ganz oder teilweise durch Chelatliganden ersetzt sein können, und/oder ein davon abgeleitetes Oligomeres und/oder ein gegebenenfalls komplexiertes Aluminiumsalz einer anorganischen oder organischen Säure, vorzugsweise zusammen mit hydrolytisch polykondensierbaren Verbindungen anderer Elemente, eingesetzt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als anorganische, hydrolytisch polykondensierbare Verbindung mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel III

MR'''_4 (III)

in welcher M für Titan oder Zirkonium steht und die Reste R''' die gleich oder verschieden sein können, Halogen, Alkoxy oder Acyloxy bedeuten, wobei diese Gruppen ganz oder teilweise durch Chelatliganden ersetzt sein können, und/oder ein davon abgeleitetes Oligomeres, vorzugsweise zusammen mit hydrolytisch polykondensierbaren Verbindungen anderer Elemente, insbesondere solchen von Silicium und/oder Aluminium, eingesetzt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Weiterkondensation in Gegenwart eines sauren oder basischen Kondensationskatalysators durchgeführt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Vorkondensation eingesetzte Wassermenge mittels feuchtigkeitshaltiger Adsorbentien, wasserhaltiger organischer Lösungsmittel, Salzhydraten oder wasserbildender Systeme eingetragen wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als polyfunktionelle organische Verbindung ein ganz oder teilweise blockiertes Polyisocyanat oder ein Polyester eingesetzt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyisocyanat mit einem abspaltbaren Alkohol und/oder Amin blockiert ist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die polyfunktionelle organische Verbindung, vorzugsweise das blockierte Polyisocyanat, in einer Menge von 0,1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der hydrolysierbaren anorganischen Verbindung(en), eingesetzt wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man das vorkondensierte oder weiterkondensierte Polykondensat zusammen mit der polyfunktionellen organischen Verbindung auf ein Substrat aufbringt.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Substratoberfläche vor der Aufbringung mit einem Primer behandelt, ausheizt, auslaugt, mechanisch aufräut und/oder einer elektrischen Entladung aussetzt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die Härtung durch Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 60°C bis zur Aktivierungstemperatur der polyfunktionellen organischen Verbindung durchführt und daraufhin die Temperatur unter Aktivierung der polyfunktionellen organischen Verbindung auf bis zu 200°C steigert.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man das Produkt nach Härtung und Aktivierung der polyfunktionellen organischen Verbindung chemisch oder physikalisch, vorzugsweise mit Laser- oder UV-Strahlung, nachbehandelt.

15. Kratzfeste Materialien, insbesondere mit kratzfesten Beschichtungen versehene Substrate oder Formkörper, erhältlich nach dem Verfahren eines der Ansprüche 1 bis 14.

16. Zusammensetzung zur Herstellung von kratzfesten Materialien, enthaltend

- a) ein Polykondensat, das erhalten worden ist durch hydrolytische Vorkondensation, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Kondensationskatalysators, von mindestens einer anorganischen, hydrolytisch polykondensierbaren monomeren oder bereits teilkondensierten (oligomeren) Verbindung mit einer geringeren Wassermenge als zur vollständigen Hydrolyse der hydrolysierbaren Gruppen stöchiometrisch erforderlichen Menge; und
- b) eine polyfunktionelle organische Verbindung, deren funktionelle Gruppe aktiviert werden können.

17. Zusammensetzung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Polykondensat durch Zugabe von weiterem Wasser, das ganz oder teilweise die Hydrolyse der verbliebenen hydrolysierbaren Gruppen bewirkt sowie gegebenenfalls eines Kondensationskatalysators, weiterkondensiert worden ist.

18. Zusammensetzung nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß sie übliche Additive, wie organische Verdünnungsmittel, Verlaufmittel, Färbemittel, UV-Stabilisatoren, Füllstoffe, Viskositätsregler, Gleitmittel, Netzmittel, Antiabsetzmittel und Oxidationsinhibitoren, enthält.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65